

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-015858
(43)Date of publication of application : 24.01.1991

(51)Int.Cl. G03G 9/087

(21)Application number : 01-149557	(71)Applicant : CANON INC
(22)Date of filing : 14.06.1989	(72)Inventor : MORIMOTO REIKO MORI HIROMI NAKAMURA TATSUYA SHIMAMURA MASAYOSHI

(54) NEGATIVELY CHARGEABLE POLYMERIZED TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the toner having a sharp grain size distribution and stable electrostatic charge characteristics by using a specific polymer as a material having a polar group.

CONSTITUTION: The polymer having 98:2 to 80:20 copolymn. ratio of styrene and/or α -methyl styrene and 2-acrylamide-2-methyl propane sulfonic acid and 2,000 to 15,000 weight average mol. wt. is used as the material having the polar group. This polymer compatibilizes with a polymerizable monomer system and orients uniformly near the particle surface at the time of granulation and, therefore, the polymer attracts each other with the dispersant in water, thereby stabilizing the granulated particles. The toner which exhibits a sufficient effect with a slight amt. of addition and has the sharp grain size distribution is obt'd. in this way. Since this polymer is evenly oriented near the surface of the particles, the excellent electrostatic charge characteristics are imparted and the excellent durable stability and environmental stability are obt'd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平3-15858

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)1月24日

G 03 G 9/087

7144-2H G 03 G 9/08

3 2 5
3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 負帯電性重合法トナー

⑯ 特 願 平1-149557

⑰ 出 願 平1(1989)6月14日

⑱ 発 明 者	森 本 玲 子	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	森 裕 美	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	中 村 達 哉	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	嶋 村 正 良	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 出 願 人	キヤノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑱ 代 理 人	弁理士 豊田 善雄	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

負帯電性重合法トナー

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも極性物質と離型剤を含有する重合性単量体系を水中で懸濁重合することにより得られる重合法トナーにおいて、該極性物質がスチレン及び/またはα-メチルスチレンと2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸との共重合比が98:2~80:20で重合平均分子量が2000~15,000の重合体であることを特徴とする重合法トナー。

(2) 前記極性物質が、トナー100重量部に対し0.05~5重量部含有されることを特徴とする請求項(1)記載の重合法トナー。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等における静電荷像を現像するためのトナーに

関する。

〔従来の技術〕

電気的、磁氣的潜像等を顕著化するトナーは、画像を形成し、記録する種々のプロセスに用いられている。

このような画像形成プロセスの一つである電子写真法としては、例えば米国特許第2,297,891号明細書等に記載されている如く多数の方法が知られている。この電子写真法においては、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段で感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像してトナー画像を形成し、必要に応じて紙等の転写材にこのトナー画像を転写した後、加熱、加圧あるいは溶剤蒸気等を用いて、トナー画像を該転写材等に定着することにより、複写物を得る。また、トナーを用いて現像する方法、あるいはトナー画像を定着する方法としては、従来各種の方法が提案され、それぞれの画像形成プロセスに適した方法が採用されている。

従来、これらの目的に用いるトナーは、一般に

熱可塑性樹脂中に染・顔料からなる着色剤を溶解、混合し、着色剤を均一に分散させた後、微粉砕、分級することにより、所望の粒径を有するトナーとして製造されて来た。

この製造方法（粉砕法）によれば、かなり優れたトナーを製造し得るが、ある種の制限、すなわちトナー用材料の選択範囲に制限がある。例えば、樹脂着色剤分散体が十分に脆く、経済的に使用可能な製造装置で微粉砕し得るものでなくてはならない。この要請から、樹脂着色剤分散体を十分に脆くせざるを得ないため、この分散体を実際に高速で微粉砕する際に、広い粒径範囲の粒子群が形成され易く、特に比較的大きな割合の過度に微粉砕された粒子が、この粒子群に含まれるという問題が生ずる。更に、このように高度に脆性の材料は、複写機等において実際に現像用を使用する際、更に微粉砕化ないし粉化を受け易い。

また、この粉砕法においては、磁性粉ないし着色剤等の固体微粒子を樹脂中へ均一に分散することは困難であり、この固体微粒子の分散の度合い

によっては、かぶりの増大、画像濃度の低下の原因となるため、この分散の程度に充分な注意を払わなければならない。また、着色樹脂微粉体の破断面に着色剤が露出することにより、トナー現像特性の変動が生ずる場合もある。

一方、これらの粉砕法によるトナーの問題点を克服する為、懸濁重合法によるトナーの製造方法が提案されている（特公昭36-10231号公報等）。この懸濁重合法においては重合性単量体および着色剤（更に、必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相（例えば水相）中に適当な攪拌機を用いて分散し、同時に重合反応を行なわせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得る。

この懸濁重合法では、機械的粉砕工程を含まない為、粉砕法に見られるような粉砕時に起因する不都合は生じない。

重合法トナーでは、水中で懸濁重合する際、添

加剤として極性基を有する重合体、共重合体を添加して重合する。この極性基含有重合体が水中に分散させた逆極性の分散剤と粒子表面で静電的に引きあい粒子表面を分散剤が覆うことにより、粒子同士の合一を防ぎ安定化せしめる。また、この極性基を有する重合体、共重合体は、この造粒安定に寄与する他にトナー性能として重要な荷電制御物質としても作用する。

この為、荷電制御剤の選択は、トナーの造粒性にも深くかかわっており、その選択は粉砕法トナーよりもさらに難しい。従来使用されている荷電制御物質は、造粒性と荷電制御性を共に十分に満足するものではなかった。

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、造粒性に優れシャープな粒度分布を持ち、かつ荷電制御性に優れ、安定した帯電特性を持つトナーを提供することにある。

さらに本発明の目的は定着性に優れたトナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段及び作用】

本発明の目的は少なくとも極性基を有する物質と離型剤を含有する重合性単量体系を水中で懸濁重合することにより得られる重合法トナーにおいて、該極性基を有する物質がスチレン及び／または α -メチルスチレンと2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸との共重合比が98：2～80：20で重量平均分子量が2000～15,000の重合体（以下A重合体と称する）であることを特徴とする重合法トナーによって達成される。

以下、本発明を詳細に述べる。

本発明者らは鋭意研究の結果、少なくとも極性基を有する物質と離型剤を含有する重合性単量体系を水中で懸濁重合することにより得られる重合法トナーにおいて、該極性基を有する物質としてA重合体を使用することにより、シャープな粒度分布で、かつ安定な帯電特性を有する重合トナーが得られることを見出し本発明に到達した。

このA重合体は重合性単量体系に相溶し造粒時には粒子表面付近に均一に配向するため水中の分散剤と引きあい造粒粒子を安定化せしめる。A重

合体は従来の極性物質に比べこの造粒安定性に特に優れており、微量の添加量で十分な効果を発揮しシャープな粒度分布を持つトナーを製造し得る。A重合体の添加量としては0.05～5重量部が好ましくより好ましくは0.05～2重量部である。この様に微量で十分であり、逆に添加量が過剰になると粒子界面の均衡がくずれ造粒が不可能となる。

更に好ましいことにこのA重合体は粒子の表面付近に均等に配向する為、優れた帯電特性も付与することができ、耐久安定性や環境安定性にも優れたトナーを製造し得る。

更に、A重合体は無色又は淡色透明の状態では樹脂中に分散するためカラートナーに使用しても色が濁る等の問題は起こらない。

本発明における重合法トナーは水中で懸濁重合することにより製造する為、粉砕法では使用できない低融点のワックスを含有させることができる。すなわち、ワックスのような非極性成分は極性成分とは逆に粒子の表面付近には存在せず表

面の極性成分に覆われた擬似カプセル状の構造をとる。この低融点のワックスは定着時に定着温度より低い温度で熔融し良好な熱伝達物質として作用する。この為、低温定着が可能となる。更にこのワックスは離型剤として作用しオフセットの防止に効果を発揮する。

本発明に用いるワックスは融点55℃～70℃のパラフィンワックスが好ましい。ワックスは擬似カプセル中に内包されているので、ブロッキングなどはおこらないが、トナーの環境がワックスの融点を越えるとトナー中でワックスが熔融しトナー表面にしみ出す為、ブロッキングの原因となる。複写機内の温度環境を考えるとワックスの融点は55℃以上が好ましく、また、トナーを懸濁重合する際にワックスは重合性単量体系に均一に溶解させなければならないのでワックスの融点は70℃以下が好ましい。また、使用量としては1～30重量部が好ましい。

本発明中のトナーに適用できる重合性単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチル

スチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-エチルスチレン等のスチレンおよびその誘導体；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどのメタクリル酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体などのビニル系単量体がある。これらのモノマーは単独ないし混合して使用し得る。上述したモノマーの中

でも、スチレンまたはスチレン誘導体を単独で、または他のモノマーと混合して重合性単量体として使用することがトナーの現像特性および耐久性の点で好ましい。

本発明の重合法トナーは極性を有する物質としてA重合体を使用するが、それと逆荷電性の分散剤を懸濁安定剤として使用する。これにより造粒液滴の表面付近で重合体と分散剤が静電的に引き合い、粒子表面を分散剤が覆うことにより粒子同士の合一を防ぎ安定化せしめる。分散剤としてはアミノアルキル変性コロイダルシリカ等の正帯電性シリカ微粉末等がある。このような分散剤は重合性単量体100重量部に対して0.2～20重量部が好ましい。さらに好ましくは0.3～15重量部である。

本発明に用いられる着色剤としては従来公知のもので重合ラジカル反応を阻害しない染料・顔料及びカーボンブラック等が使用できる。

例えば

C.I. Solvent Red 52、

C.I. Pigment Blue 15:3、

C.I. Pigment Yellow 17、

C.I. Pigment Yellow 14、

C.I. Pigment Red 122、

C.I. Pigment Red 5、

アルミネート系カップリング剤処理カーボンブラックなどがある。

重合開始剤としては、いずれか適当な重合開始剤、例えば2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、その他のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)の如きアゾ系またはジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキシaid、メチルエチルケトンパーオキシaid、イソプロピルパーオキシカーボネート、キュメンハイドロパーオキシaid、2,4-ジクロリルベンゾイルパーオキシaid、ラウロイルパーオキシaidの如き過酸化物系重合開始剤が挙げられる。これら重合開始剤

は、一般には、重合性単量体の重量の約0.5～10%の開始剤で十分である。

また流動性改質剤をトナー粒子と混合(外添)して用いても良い。流動性改質剤としてはコロイダルシリカ、脂肪酸金属塩、テフロン微粉末などがある。また増量の目的で炭酸カルシウム、微粉末状シリカ等の充填剤を0.5～20重量%の範囲でトナー中に配合してもよい。

本発明で用いられる重合トナーは以下の如き方法にて得られる。すなわち、重合性単量体中にワックス、着色剤、重合開始剤等その他の添加剤を加え超音波分散機、ホモジナイザーなどによって均一に溶解または分散せしめた単量体系を、懸濁安定剤を含有する水相(すなわち連続相)中に通常の攪拌機又はホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体液滴が所望のトナー粒子のサイズ、一般に30 μ m以下の大きさを有する様に攪拌速度、時間を調整し、その後は分散安定剤の作用によりほぼその状態が維持される様、攪拌を粒子の沈降が防止される程度に

行なえば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行なう。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄、伊通により回収し乾燥する。懸濁重合法においては、通常モノマー100重量部に対して水300～3000重量部を分散媒として使用するのが好ましい。

[実施例]

以下実施例に基づいて内容を詳細に説明する。尚、以下の部数は重量部である。

実施例1

・A重合体の製造方法

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を付した2ℓフラスコにメタノール300g、トルエン100g、スチレン570g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸30g、ラウロイルパーオキシaid12gを仕込み攪拌、窒素導入下65℃で10時間溶液重合し、内容物をフラスコから取り出し、減圧乾燥後、ジェットミルにて粉砕しA重合体を製造した(M_w = 3000)。

・トナー処方

スチレン	183 部
2-エチルヘキシルアクリレート	17 部
A重合体	0.1部
C.I. Pigment Yellow 17	7 部
パラフィンワックス [融点 155下(大成興産製)]	32 部
開始剤[V-601(和光純薬製)]	10 部

上記処方を70℃に加温し、均一に溶解又は分散し単量体組成物とした。

別途、イオン交換水1200mlにシランカップリング剤[XBE903(信越シリコーン製)]を0.3g均一に分散させ、コロイダルシリカ[アエロジルS200(日本アエロジル製)]6g投入しさらに均一に分散した。この分散液をHClでpH=6に調整して分散媒系を調製した。

この分散媒系に上記単量体組成物を投入し窒素雰囲気下70℃でTK式ホモミキサーを用いて6500rpmで60分間攪拌し単量体組成物を造粒した。その後バドル攪拌翼で攪拌しつつ70℃、10時間で重合した。

重合反応終了後、反応生成物を冷却し20wt% NaOH水溶液を42g加え1晩アルカリ処理を行ない、分散剤を溶解し、伊通、水洗、乾燥することにより重合法トナーを得た。

得られたトナーの粒径をコールターカウンター（アパーチャー径100 μ m）で測定したところ、体積平均径11.0 μ mで個数分布で4 μ m以下が3%の極めてシャープな粒度分布を有していた。このトナーの鉄粉（200/300メッシュ）に対するブローオフ法による摩擦帯電量（トリボ値）は-18 μ c/gであった。

このトナー6部に対し樹脂コートフェライトキャリア94部を混合し現像剤とし耐久試験を行なったが、安定した帯電特性を示し20000枚耐久後も良好な画像濃度がえられた。また、定着温度180℃でオフセットもなくすぐれた色調の画像であり、透明性も良好であった。

実施例2

・トナー処方

「スチレン 170 部

オフセットもなくすぐれた色調の画像であり、透明性も良好であった。

実施例3

スチレン	171 部
カーボンブラック【リーガル400R （キャボット社製）】	28 部
アルミニウムカップリング剤 【AL-M（味の素社製）】	1 部

上記処方を70℃に加温した超音波分散器（日本精機製作所製、RUS-300、周波数20KHz、出力30W）で15分間分散しカーボンブラックの疎水化処理を行なった。

次に

上記処理液	200 部
2-エチルヘキシルアクリレート	18 部
パラフィンワックス 155°F （日本精ろう社製）	50 部
開始剤【V-601（和光純薬社製）】	10 部
A重合体	1 部
架橋剤【ジビニルベンゼン】	1 部

上記処方を70℃に加温、溶解または分散し単量

2-エチルヘキシルアクリレート	30 部
A重合体	6 部
C.I. Pigment Blue 15:3	7 部
パラフィンワックス 【融点 155°F（大成興産製）】	32 部
開始剤【V-601（和光純薬製）】	10 部

上記処方を70℃に加温し均一に溶解又は分散し単量体組成物とし実施例1と同様に調製した分散媒系に投入し造粒、重合し、トナーを得た。

得られたトナーの粒径をコールターカウンター（アパーチャー径100 μ m）で測定したところ、体積平均径10.5 μ mで個数分布で4 μ m以下が6%の極めてシャープな粒度分布を有していた。このトナーの鉄粉（200/300メッシュ）に対するブローオフ法による摩擦帯電量（トリボ値）は-20 μ c/gであった。

このトナー6部に樹脂コートフェライトキャリア94部を混合し現像剤とし、耐久試験を行なったが、安定した帯電特性を示し20000枚耐久後も良好な画像濃度がえられた。また定着温度150℃で

体系を調製し、実施例1と同様に調製した分散媒系に投入し造粒、重合してトナーを得た。得られたトナーの粒径をコールターカウンター（アパーチャー径100 μ m）で測定したところ、体積平均径11.2 μ mで個数分布で4 μ m以下が5%の極めてシャープな粒度分布を有していた。このトナーの鉄粉による（200/300メッシュ）に対するブローオフ法による摩擦帯電量（トリボ値）は-21.5 μ c/gであった。

このトナー6部に樹脂コートフェライトキャリア94部を混合し現像剤とし耐久試験を行なったが、安定した帯電特性を示し20000枚耐久後も良好な画像濃度がえられた。また定着温度150℃でオフセットもなくすぐれた色調の画像であった。

比較例1

実施例1の処方においてA重合体の量を10部に変え、実施例1と同様に造粒しようとしたが、造粒系が不安定で液滴が合一し造粒することができなかった。

比較例2

実施例2の処方においてパラフィンワックスを添加しないで実施例2と同様に造粒し重合反応を進行させてトナーを得た。得られたトナーは粒度分布、トリボ値ともに実施例2のものと遜色ないものであったが定着時にオフセットが発生し、実用に供じうるものではなかった。

【発明の効果】

本発明によれば、帯電特性に優れ環境や耐久に対しても安定なトナーが得られる。また、内包されたワックスのはたらきによりオフセットを防止しながら低温定着が可能となる。

出願人	キヤノン株式会社
代理人	豊田 善雄
〃	渡辺 敬介